

Die Übergangsmetall-Stickstoff-Mehrfachbindung

Von Kurt Dehnicke und Joachim Strähle^[+]

Professor Josef Goubeau zum 80. Geburtstag gewidmet

Zahlreiche Nitrido-Übergangsmetall-Komplexe weisen sehr geringe Metall-Stickstoff-Bindungslängen auf, die denen von $M\equiv N$ -Dreifachbindungen entsprechen. Verbindungen dieses Typs werden derzeit intensiv untersucht. Insbesondere die Molybdänkomplexe werden als Modellsubstanzen für das Studium zumindest eines Teilschritts der N_2 -Assimilation angesehen. Der vorliegende Beitrag gibt einen Überblick über Struktur und Bindungsverhältnisse sowie über Synthesewege und Reaktionen dieser Komplexe.

1. Einleitung

Der Nitridoligand ist neben dem Carbinliganden der stärkste bekannte π -Elektronendonator. Als terminaler Ligand $M\equiv N$: hat er einen formalen Bindungsgrad, der einer Dreifachbindung entspricht. Die drei Valenzstriche repräsentieren dabei eine σ - und zwei π -Bindungen; letztere entstehen durch Überlappung besetzter p-Orbitale des Stickstoffs mit zwei symmetrigeeigneten unbesetzten d-Orbitalen des Metalls. Eine wichtige Voraussetzung für die Bildung eines solch hohen Bindungsgrades ist die vergleichsweise geringe Elektronegativität des Stickstoffs, die ihn in der Reihe



zur optimalen Überlappung befähigt. Obwohl auch bei den Übergangsmetall-Sauerstoff- und -Fluor-Bindungen höhere Bindungsgrade möglich sind, wird der wesentliche Sachverhalt durch die gewählte Schreibweise wiedergegeben. – Die zweite Voraussetzung für die Bildung eines hohen Bindungsgrades ist das genügend große Angebot unbesetzter d-Orbitale des Übergangsmetalls, das daher im allgemeinen in hohen Oxidationsstufen vorliegt. Bisher sind bei den folgenden Elementen MN-Mehrfachbindungen nachgewiesen worden:

Ti	V	Cr	Mn	Fe
Nb	Mo	(Tc)	Ru	
Ta	W	Re	Os	Ir

Die günstigsten Voraussetzungen bieten die Elemente Mo, W, Re, Ru und Os.

2. Bindungsverhältnisse

2.1. Terminaler Ligand $M\equiv N$:

Ein terminaler Nitridoligand kommt z. B. in den tetragonal-pyramidalen Komplex-Ionen $[MNCl_4]^-$ ($M = Mo, W, Re, Ru, Os$)^[1-4] vor (siehe Abb. 1). Die $M\equiv N$ -Bindung ist extrem kurz; die Werte liegen zwischen 166 pm (Mo) und 157 pm (Ru). Die MN-Bindung lässt sich als Überlagerung

einer σ -Bindung (1) und zweier (entarteter) π -Bindungen (2) verstehen.

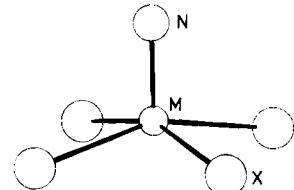


Abb. 1. Struktur der Anionen $[MNX_4]^-$ ($M = Mo, Re, Ru, Os; X = F, Cl, Br, I$) mit terminalem Nitridoliganden.

Das freie Elektronenpaar verleiht dem Nitridoliganden nur schwach basische Eigenschaften.



2.2. Asymmetrische Brücken $M\equiv\ddot{N}\equiv M$

Unter bestimmten Voraussetzungen vermag das freie Elektronenpaar am Nitridoliganden in gestreckter Anordnung eine weitere, wesentlich schwächere Bindung zum nächsten Übergangsmetallzentrum zu bilden. Bei Fortsetzung der Bindungssachse gemäß $M\equiv N-M\equiv N-$ entsteht eine Kolumnarstruktur, wie sie im $ReNCl_4$ ^[5] (Abb. 2) und

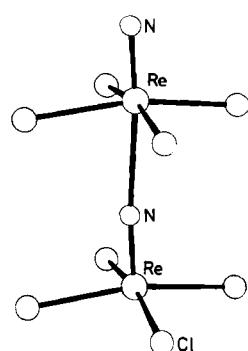


Abb. 2. Struktur des $ReNCl_4$ mit asymmetrischer Nitridobrücke.

im $K_2ReN(NC)_4 \cdot H_2O$ ^[6] angetroffen wird. Die ReN-Bindungslängen – 158 und 248 bzw. 153 und 244 pm – unterscheiden sich sehr stark. Während die kurze Bindung wie die terminale $M\equiv N$ -Bindung zu verstehen ist, entspricht die lange Bindung einem σ -Typ, bei dem das besetzte sp-Hy-

[*] Prof. Dr. J. Strähle [⁺]

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Prof. Dr. K. Dehnicke
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg/Lahn

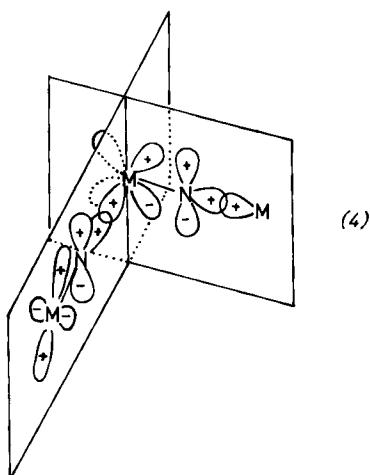
[+] Korrespondenzautor.

bridorbital des Stickstoffs mit einem unbesetzten d^2sp^3 -Hybridorbital des Metalls wie in (3) angedeutet überlappt.

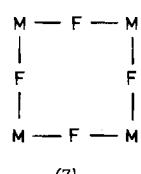
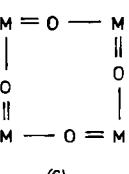
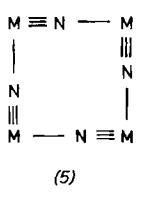


Daß die zur Hybridisierung des Metalls benötigten Orbitale d_{z^2} und p_z bei dieser Anordnung durch den σ -Anteil der $M \equiv N$ -Dreifachbindung einseitig stark beansprucht werden, erklärt die nur sehr schwache σ -Wechselwirkung in *trans*-Stellung zur π -Bindung.

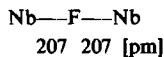
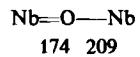
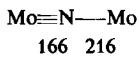
Wesentlich günstiger ist daher eine Anordnung wie (4), bei der die zweite σ -Bindung durch ein senkrecht zur z-Achse stehendes Orbital zustandekommt.



Die Folge davon ist eine Fortsetzung der Bindungsbeziehung im rechten Winkel, die zu Tetrameren vom Typ (5) führt (siehe Abb. 3). Die ebenfalls mögliche Zick-Zack-Anordnung wurde bisher nicht beobachtet.



Tatsächlich sind solche Tetramere weitaus häufiger anzutreffen als die Polymere vom $ReNCl_4$ -Typ, wie die Beispiele $[MoNCl_3]_4$ ^[7] und $[MNCl_3 \cdot POCl_3]_4$ (siehe Abb. 3) ($M = Mo, W, Re$ ^[8-10]) zeigen. Die lange ReN -Bindung im tetrameren Rheniumkomplex verkürzt sich auf immerhin 217 pm. Interessant ist der Vergleich mit den ebenfalls tetrameren Oxo-(6) und Fluorokomplexen (7), die in der Reihe $[MoNCl_3 \cdot POCl_3]_4$ ^[8], $[NbOCl_3 \cdot POCl_3]_4$ ^[11], $[NbF_5]_4$ ^[12] (gemäß der von N über O zu F abnehmenden π -Donorfähigkeit) eine zunehmende Angleichung der alternierenden Bindungslängen aufweisen:



Die solvatisierenden $POCl_3$ -Moleküle sind stets in *trans*-Position zum π -gebundenen Liganden angeordnet und über-

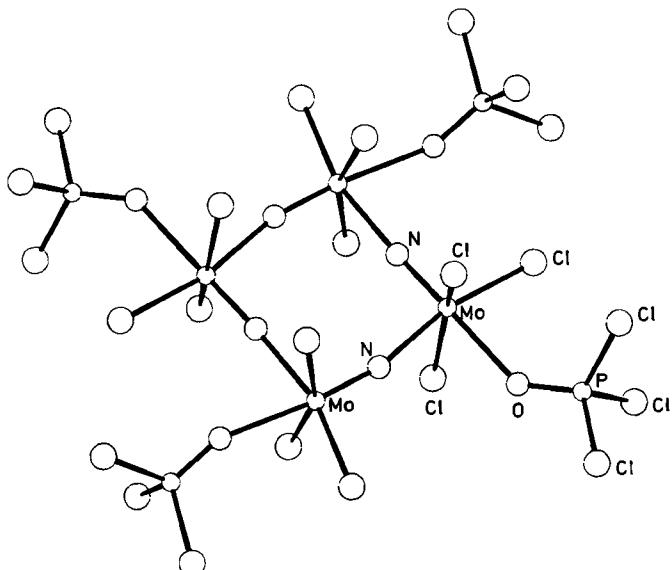


Abb. 3. Struktur des Tetramers $[MoNCl_3 \cdot POCl_3]_4$ mit asymmetrischer Nitridobrücke.

das Sauerstoffatom an das Metallzentrum koordiniert (Abb. 3). Entsprechend lassen sich die Bindungsverhältnisse im dreikernigen Nitridomolybdänkomplex $[\{(Et_2NCS_2)_2Mo \equiv N\}_2Mo(S_2CNEt_2)_3]^{3+}$ verstehen, der als strukturbestimmendes Merkmal die Baugruppe $Mo \equiv N - Mo - N \equiv Mo$ enthält^[13]. – Strukturen von Verbindungen dieses Typs werden in Abschnitt 6.3 besprochen.

2.3. Symmetrische Brücken $M \equiv N \equiv M$

Symmetrische Nitridobrücke werden in einigen zweikernigen Komplexen beobachtet. Ein Beispiel ist das Ion $[Ta_2NBr_{10}]^{3-}$ ^[14] (siehe Abb. 4). Die TaN -Bindungen (Länge

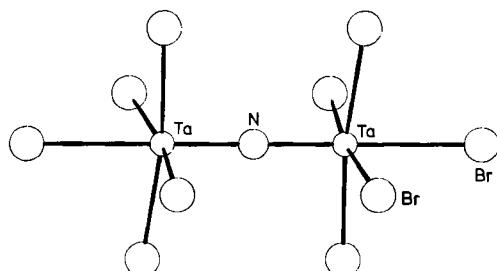
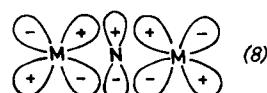


Abb. 4. Struktur des Anions $[Ta_2NBr_{10}]^{3-}$ mit symmetrischer Nitridobrücke.

185 pm) können als Doppelbindungen gedeutet werden. Neben zwei σ -Bindungen bildet hier der Nitridoligand mit den beiden zueinander senkrechten, besetzten p-Orbitalen je zwei entartete $d_{\pi}-p_{\pi}-d_{\pi}$ -Dreizentren- π -Molekülorbitale, die jeweils mit einem Elektronenpaar besetzt sind [siehe (8)]^[15].



Nicht völlig geklärt ist bisher, welche Faktoren über das Auftreten von symmetrischen oder asymmetrischen Brücken

entscheiden (siehe Abschnitt 6.4). Eine Zwischenstellung nimmt die Nitridobrücke im Komplex-Ion $[W_2NCl_{10}]^{2-}$ ^[16] ein, das eine lange (207 pm) und eine kurze WN-Bindung (166 pm) enthält, bei dem aber auch die lange WN-Bindung noch einen deutlichen Mehrfachbindungsanteil aufweist. Hier ist allerdings eines der Wolframatome fünfwertig, das andere sechswertig, was die Asymmetrie der Brücke verständlich macht. Eine symmetrische Brücke liegt auch im μ -Nitridobis(porphyrinatoeisen) vor. Es ist der bisher einzige Nitridoeisenkomplex^[17] (Strukturen derartiger Komplexe siehe Abschnitt 6.4).

2.4. N-Brücken („Nitridobücken“) vom Typ $\overset{\ominus}{M}=\overset{\oplus}{N}=X$ ($X = O, S, PR_3$)

N-Brücken dieses Typs mit $X = O$ bzw. S kommen in Nitrosyl- bzw. Thionitrosylkomplexen vor. Über Nitrosylkomplexe existiert genügend zusammenfassende Literatur^[18], so daß sie hier nicht näher besprochen werden sollen. Formal ist der Nitrosylligand als NO^+ aufzufassen, was seine äußerst starken Rückbindungseigenschaften erklärt. Durch die gestreckte Anordnung $M=N=\bar{Q}$ ist er im Prinzip zutreffend beschrieben. Ähnliches scheint auch für den Thionitrosylliganden zu gelten. Im Komplex $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NS}$ ist er ebenfalls gestreckt angeordnet; sowohl die CrN-Bindungslänge (169 pm) als auch die NS-Bindungslänge (155 pm) lassen auf π -Bindungen schließen^[19]. In beiden Fällen beträgt die formale Oxidationszahl des N-Atoms +3, so daß diese Verbindungen im strengen Sinne keine Nitridokomplexe sind.

Anders verhält es sich mit den Phosphaniminato-Übergangsmetall-Komplexen mit der gestreckten Anordnung $M=N=PPPh_3$, von denen bereits drei Beispiele kristallographisch untersucht worden sind^[20-22]. Hier liegen wieder echte Nitridobücken vor. In den Verbindungen $[\text{Cl}_4\text{M}=\text{N}=\text{PPPh}_3]_2$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) (siehe Abb. 5) lassen sich die Bindungen MN (178 bzw. 180 pm) und PN (164 bzw. 159 pm) aufgrund ihrer Länge als Doppelbindungen verstehen; der Bindungswinkel der Brücke entspricht mit 171 bzw. 177° praktisch einer sp-Hybridisierung am N-Atom, so daß die

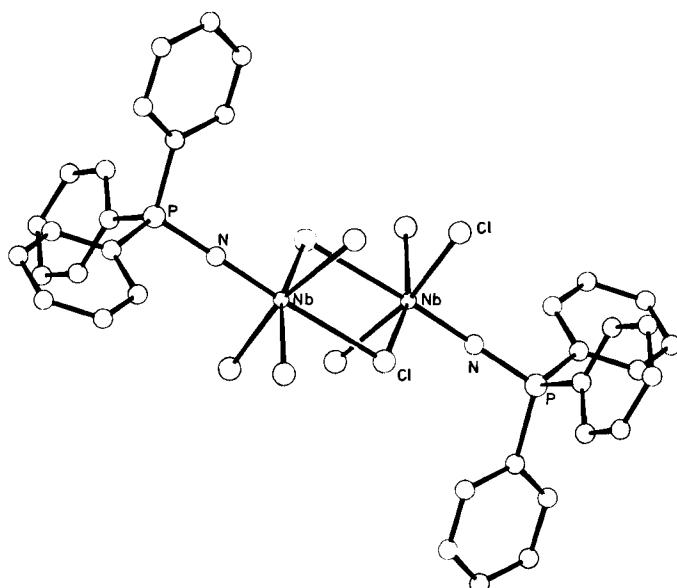
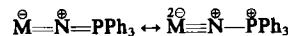


Abb. 5. Struktur des Phosphaniminatokomplexes $[\text{Cl}_4\text{NbNPPPh}_3]_2$.

Phosphaniminatokomplexe dem schon in Abschnitt 2.3 behandelten Bindungstyp nahestehen und folgendermaßen zu formulieren sein dürften:



2.5. N-Brücken („Nitridobücken“) vom Typ $\overset{\ominus}{M}=\overset{\oplus}{N}-X$, $M=\overset{\oplus}{N}-X$ und $M=\overset{\oplus}{N}R_2$

Verbindungen mit Brücken dieses Typs wurden vor kurzem zusammenfassend beschrieben^[23], so daß sie hier nicht näher behandelt werden sollen (Strukturen siehe Abschnitt 6.5). Als Liganden X werden Wasserstoff, Halogene (siehe Abb. 6), Alkyl-, Aryl-, Silyl-, NR_2 -Gruppen und andere genannt; MNX , $X = NR_2$, ist ein Hydrazido(2-)Komplex.

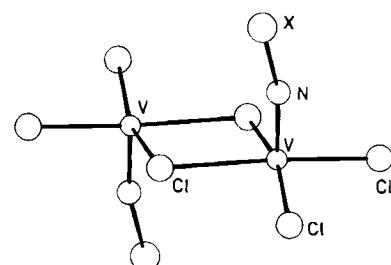
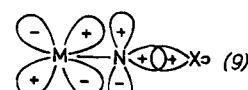


Abb. 6. Struktur der Komplexe $\text{Cl}_3\text{VN}X$ ($X = \text{Cl}$ oder I).

Gemeinsam ist diesen Liganden X, daß sie mit Ausnahme von NR bzw. NR_2 in Komplexen des Typs



keine Neigung zur Bildung von π -Bindungen mit dem zentralen Stickstoffatom aufweisen, so daß die N—X-Gruppe σ -Charakter hat. Die Bindungsverhältnisse lassen sich ähnlich wie die von $M\equiv N-M$ verstehen (siehe Abschnitt 2.2; bei der $M\equiv N$ -Bindung ist in (9) nur eine der zweifach entarteten π -Bindungen gezeichnet).



Die N—X- σ -Bindung kommt somit durch Überlappung eines sp-Hybridorbitals des Stickstoffs mit einem Hybridorbital der Gruppe X zustande. Die Bindung ist im Gegensatz zu den leicht spaltbaren langen Bindungen in den Brücken $M\equiv N-M$ sehr stabil. Es sei bemerkt, daß die $M\equiv N$ -Bindung der Nitrenkomplexe (siehe Abschnitt 6.5) strenggenommen nur dann als Dreifachbindung aufzufassen ist, wenn die Achse MNX gestreckt ist. Dieser Forderung kommen zahlreiche Nitrenkomplexe nach, doch sind auch kleinere Bindungswinkel (bis 139°)^[23] bekannt.

Bei einigen Diazenidokomplexen, welche die Baugruppe $\overset{\ominus}{M}=\overset{\oplus}{N}-NR_2$ enthalten, ist die NN-Bindung kürzer als eine N—N-Einfachbindung, so daß auch die Schreibweise $\overset{\oplus}{M}=\overset{\oplus}{N}-NR_2$ gerechtfertigt ist.

Aus der Vielzahl der neueren Beispiele dieser Bindungstypen ist in Tabelle 1 eine Auswahl zusammengestellt (weitere Beispiele siehe [23]).

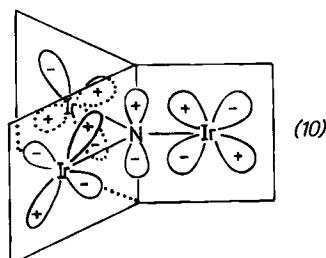
Tabelle 1. Beispiele für Strukturen mit den charakteristischen Baugruppen $\overset{\oplus}{M}=\overset{\oplus}{N}-X$, $\overset{\oplus}{M}=\overset{\oplus}{N}=\overset{\oplus}{N}R$, $\overset{\oplus}{M}=\overset{\oplus}{N}-\overset{\oplus}{N}R_2$ und $\overset{\oplus}{M}=\overset{\oplus}{N}R_2$.

Komplex	Baugruppe	M—N [pm]	M—N—X [°]	Lit.
Cl ₃ VNI	$\overset{\oplus}{V}=\overset{\oplus}{N}-I$	165	163	[24]
$[(\eta^5-C_5H_5)_2VN(SiMe_3)]$	$\overset{\oplus}{V}=\overset{\oplus}{N}-Si$	167	178	[25]
[MoCl ₄ (POCl ₃)(NC ₂ Cl ₅)]	$\overset{\oplus}{Mo}=\overset{\oplus}{N}-C$	169	172	[26]
[Mo(NC ₆ H ₄ Me-p)Cl ₂ (p-MeC ₆ H ₄ N ₂ COPh)(PMe ₂ Ph)]	$\overset{\oplus}{Mo}=\overset{\oplus}{N}-C$	173	177	[27]
[MoCl ₂ (NH)O(EtPh ₂ PO) ₂]	$\overset{\oplus}{Mo}=\overset{\oplus}{N}-H$	170	157	[28]
[MoCl(N ₂ COPh)(HNHCOPh)(PMe ₂ Ph)]	$\overset{\oplus}{Mo}=\overset{\oplus}{N}-N$	178	174	[29]
[Mo(N ₂ Ph) ₂ (S ₂ CNMe ₂) ₂]	$\overset{\oplus}{Mo}=\overset{\oplus}{N}-N$	174	170	[30]
[Mo(<i>N,N</i> -C ₆ H ₁₁)(diphos)] [a]	$\overset{\oplus}{Mo}=\overset{\oplus}{N}-N$	183	177	[31]
[Mo(<i>NMe</i> ₂) ₄]	$\overset{\oplus}{Mo}=\overset{\oplus}{N}R_2$	193	123	[32]
AsPh ₄ ⁺ [Cl ₃ W(NC ₂ Cl ₅)] ⁻	$\overset{\oplus}{W}=\overset{\oplus}{N}-C$	168	168	[33]
[WBr(diphos) ₂ (N ₂ CCl ₂)] ⁺ PF ₆ ⁻ [a]	$\overset{\oplus}{W}=\overset{\oplus}{N}-N$	175	169	[34]
$[(\eta^5-C_5H_5)_2W(CO)_2(N_2CH_3)]$	$\overset{\oplus}{W}=\overset{\oplus}{N}-N$	186	173	[35]
[ReCl ₄ (POCl ₃)(NC ₂ Cl ₅)]	$\overset{\oplus}{Re}=\overset{\oplus}{N}-C$	169	169	[36]
[IrCl(N ₂ C ₅ Cl ₄)(PPh ₃) ₂ (C ₇ H ₈)]	$\overset{\oplus}{Ir}=\overset{\oplus}{N}-N$	182	173	[37]

[a] diphos = Ethylenbis(diphenylphosphoran).

2.6. Nitridobrücke vom Typ M₃N

Dieser Brückentyp ist bisher nur beim Iridiumkomplex $(NH_4)_4[Ir_3N(SO_4)_6(H_2O)_3]$ beschrieben worden. Die Baugruppe Ir₃N ist trigonal-planar; die Ir—N-Bindungslänge von 192 pm lässt noch einen merklichen π -Bindungsanteil erkennen^[38]. Die Bindungsverhältnisse lassen sich wie in (10)



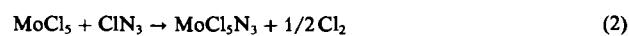
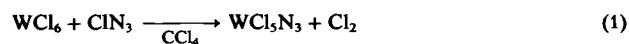
durch je eine IrN- σ -Bindung und eine (p_{π} - d_{π})-Überlappung zwischen dem besetzten N(p_z)-Orbital und je einem Ir(d_{xz})-Orbital verstehen.

3. Synthesen

Im folgenden wird ein Überblick über die wichtigsten Reaktionen zur Synthese von Nitridoverbindungen der Übergangsmetalle gegeben. Eine zusammenfassende Übersicht bis 1971 stammt von W. P. Griffith^[39]. Bei den (Organo)imidokomplexen (siehe Abschnitt 6.5) werden wir nur die in^[23] noch nicht erfassten Synthesen berücksichtigen.

3.1. Zersetzung von Aziden

Präparativ bei weitem am erfolgreichsten ist die Umsetzung von Aziden, zumeist mit Übergangsmetallhalogeniden. Als sehr nützlich haben sich die Halogenazide Chlorazid und – wegen der stärker polaren IN-Bindung – Iodazid erwiesen. So reagieren z. B. Wolframhexachlorid^[40] oder die Pentachloride von Niob, Tantal^[41], Molybdän^[40] und Rhenium^[42] mit Chlorazid zu Metallchloridaziden:



Die explosiven Metalchloridazide des Molybdäns, Wolframs und Rheniums lassen sich in Lösung gefahrlos thermisch zersetzen:

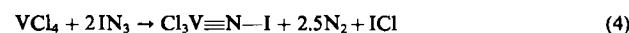


Diese Reaktion läuft bereits bei Raumtemperatur in wenigen Stunden ab^[40, 42]. Die Azide des Niobs und Tantals sind hingegen stabiler und konnten bisher thermisch nicht in Nitridokomplexe umgewandelt werden.

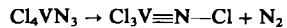
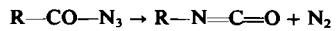
Das Tantalazid [TaCl₄N₃]₂ ließ sich durch eine Einkristallstrukturanalyse charakterisieren^[41]. Die Niob- und Tantalazide [MCl₄N₃]₂ zerfallen jedoch bereits bei Raumtemperatur, wenn man eine Lewis-Base wie Triphenylphosphoran zusetzt. In einer der Staudinger-Reaktion^[43] analogen Umsetzung entstehen dabei die Phosphaniminatokomplexe [Cl₄M=N=PPh₃]₂^[21, 22].

Eine bemerkenswerte Reaktion gehen die Azide ClN₃^[44], IN₃^[45] und PhN₃^[46] mit Vanadiumtetrachlorid ein; hier bleibt die XN₃-Bindung der XN₃-Moleküle erhalten, und es bilden sich die Nitrenkomplexe Cl₃V≡N—X (siehe Abschnitt 6.5).

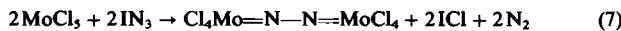
Der Mechanismus dieser Reaktion konnte noch nicht geklärt werden. Bei der Umsetzung mit IN₃ sprechen die Entstehung von ICl und der Verbrauch von zwei mol IN₃ pro mol VCl₄ für folgende Reaktionsgleichung:



Bei der Umsetzung mit ClN₃ lässt sich das intermediär gebildete Azid VCl₄N₃ isolieren. Es zerfällt sich nach Gl. (6) möglicherweise analog dem Curtiuschen Säureabbau^[47] [Gl. (5)], bei dem durch anionotrope Wanderung des Restes R ein Isocyanat entsteht:

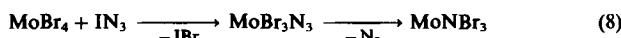


Daß die Reaktion von Organoaziden mit Metallverbindungen zu Nitrenkomplexen führt, ist seit einiger Zeit bekannt^[23]. MoNCl₃ läßt sich auch aus MoCl₅ und IN₃ herstellen; unter schonenden Bedingungen kann man dabei ein Zwischenprodukt mit einer N—N-Bindung isolieren^[48],

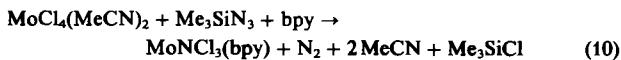


das sich thermisch unter Cl₂-Abspaltung in MoNCl₃ umwandeln läßt.

Reaktionen mit Iodazid sind auch auf Metallbromide übertragbar, wie die Beispiele der Herstellung von MoNBr₃^[49] und WNBr₃^[72] zeigen:



Komplexe Chloro(nitrido)verbindungen lassen sich nach *Chatt* et al. durch Einwirkung von Trimethylsilylazid auf in Acetonitril gelöstes Molybdäntetrachlorid bei Anwesenheit eines Komplexbildners erhalten^[50]:



Auf ähnliche Weise entstehen mit überschüssigem Trimethylsilylazid aus den Molybdän(IV)-Komplexen MoCl₄(bpy) und MoCl₄(py)₂ die Azido(nitrido)komplexe MoN(N₃)₃(bpy)^[51] (siehe Abb. 7) bzw. MoN(N₃)₃(py)^[52] (siehe Abb. 8).

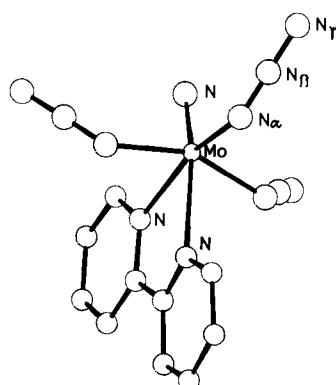


Abb. 7. Struktur des Triazido(nitrido)komplexes MoN(N₃)₃(bpy).

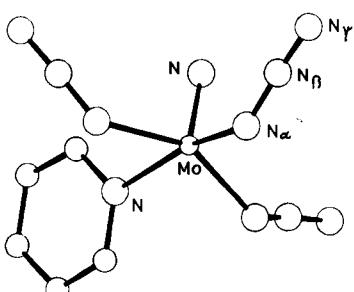
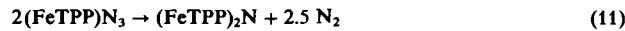


Abb. 8. Struktur des Triazido(nitrido)komplexes MoN(N₃)₃(py).

Ebenfalls durch thermische Zersetzung eines Azids wurde der einzige bisher bekannte Nitridoeisenkomplex erhalten. Aus Azido($\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -tetraphenylporphyrinato)eisen(III), (FeTPP)N₃, entsteht (FeTPP)₂N^[53] mit einer symmetrischen Fe=N=Fe-Brücke^[17]:

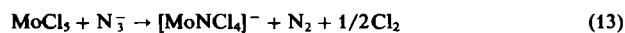


Der Nitridoligand ist hier imstande, Eisen in der formalen Oxidationsstufe +3.5 zu stabilisieren.

Auch Distickstoffkomplexe lassen sich gelegentlich in Nitridokomplexe umwandeln^[54]:

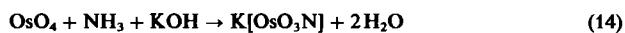


Tetrachloro(nitrido)molybdat entsteht schließlich in glatter Reaktion bei der Einwirkung von Azid-Ionen auf Molybdänpentachlorid^[55]:

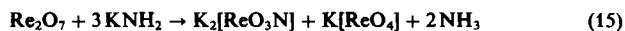


3.2. Ammonolysereaktionen

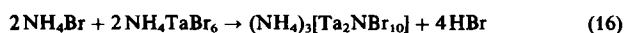
Schon länger bekannt ist die Erzeugung des Nitridoosmats [OsO₃N]⁻ aus Osmiumtetraoxid und wäßrigem Ammoniak^[56]



oder die des Nitridorhenats aus Rheniumheptaoxid^[57]:

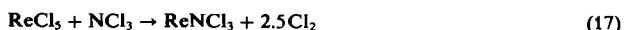


Neuerdings wurden Nitridokomplexe auch durch Thermolyse von Ammoniumsalzen hergestellt^[14]:

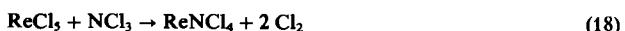


3.3. Reaktionen mit Stickstofftrichlorid

In Carbontetrachlorid gelöstes Stickstofftrichlorid reagiert bei leicht erhöhter Temperatur mit ReCl₅^[58]:



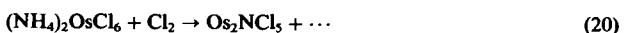
Führt man die entsprechende Umsetzung bei 0 °C durch, so entsteht das thermisch empfindliche Nitridochlorid des siebenwertigen Rheniums^[5]:



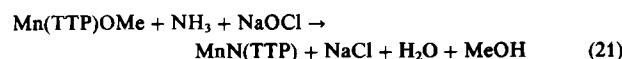
Sehr effektiv ist die Synthese von MoNCl₃ und WNCl₃ aus den entsprechenden Hexacarbonylverbindungen^[59]:



Da man NCl₃ und NBr₃ aus Ammoniumsalzen und Halogenen herstellen kann, gehören hierzu auch die Synthesen von Halogeno(nitrido)komplexen aus Ammonium-halogenometallaten und Chlor bei 400–500 °C^[60,61]:



Durch gleichzeitige Anwendung von Ammoniak und Natriumhypochlorit ließ sich unlängst auch der erste Nitrido[*tert*-*p*-tolyl]porphyrinato]mangan(v)-Komplex gewinnen^[62]:



3.4. Reaktionen mit Hydrazin

Komplexe des Typs $\text{ReNCl}_2(\text{PR}_3)_3$ und $\text{ReNCl}_2(\text{PR}_3)_2$ lassen sich aus den Oxokomplexen $\text{ReOCl}_3(\text{PR}_3)_2$ mit Hydrazin bei Anwesenheit von Ethanol erhalten^[63–65].

3.5. Reaktion von Vanadiumnitrid mit Chlor

Eine bisher nur in einem einzigen Beispiel verifizierte Synthesemethode für Halogenonitrenkomplexe ist die Umsetzung von Vanadiumnitrid mit Chlorgas, die bereits bei 120°C zu Cl_3VNCl neben etwas VCl_4 führt^[66]:

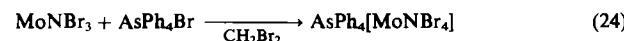


Alle anderen untersuchten Metallnitride ergeben unter analogen Bedingungen nur die reinen Metallhalogenide^[67].

4. Eigenschaften

4.1. Additionsreaktionen

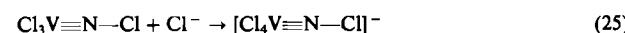
Viele der in diesem Abschnitt behandelten Reaktionen führen zu neuen Komplexen mit Metall-Stickstoff-Mehrachbindungen und sind daher auch zur Synthese dieser Komplexe geeignet. So lassen sich die im Gitter assoziierten ternären Nitridohalogenide MNCl_3 ($\text{M} = \text{Mo, W, Re, Os}$) sowie das Nitridobromid MoNBr_3 mit den entsprechenden Tetraphenylarsonium-Halogeniden in die Tetrahalogeno(nitrido)komplexe umwandeln^[68–71]:



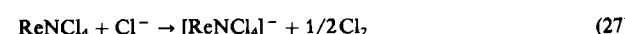
Die komplexen Anionen bilden tetragonale Pyramiden der Symmetrie C_{4v} mit dem terminalen Nitridoliganden in Axialposition.

Mit dem kleineren Tetraethylammonium-Ion ließ sich auch ein Komplex mit sechsfach koordiniertem Molybdän, $(\text{NEt}_4)_2[\text{MoNCl}_5]$, herstellen^[73].

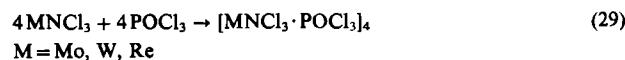
Auch die Nitrenkomplexe $\text{Cl}_3\text{V}\equiv\text{NCl}$ und $\text{Cl}_3\text{PO}(\text{Cl}_4)\text{M}\equiv\text{N}-\text{R}$ ($\text{M} = \text{Mo, W, Re; R} = \text{CCl}_3, \text{C}_2\text{Cl}_5$) sind zur Chlorokomplexbildung fähig^[33, 74–76]:



In beiden Fällen bleibt dabei die gestreckte Gruppe $\text{M}\equiv\text{N}-\text{R}$ erhalten. Das redox-empfindliche ReNCl_4 wird mit Chlorid- oder Azid-Ionen glatt zum Rhenium(vi)-Komplex reduziert^[69]:

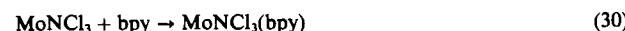


Mit Phosphoroxidtrichlorid lassen sich die Nitridohalogenide solvatisieren; dabei bilden sich tetramere Einheiten, in denen kurze und lange $\text{M}\equiv\text{N}-\text{M}$ -Bindungen alternieren. Das O-Atom des POCl_3 -Moleküls ist jeweils in *trans*-Position zum dreifach gebundenen N-Atom angeordnet^[8–10] (siehe Abb. 3):



Die Komplexe mit $\text{M} = \text{W}$ und Re enthalten pro Tetramer zusätzlich im Gitter zwei Moleküle POCl_3 ^[9, 10].

Mit Chelatliganden wie α, α' -Bipyridyl lassen sich monomere, sechsfach koordinierte Komplexe herstellen^[77]:



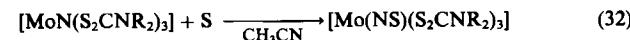
Gegenüber dem stark elektrophilen Charakter der Metallatome, wie er in den Reaktionen (23)–(30) zum Ausdruck kommt, ist der nucleophile Charakter des Nitridoliganden im allgemeinen nur sehr schwach ausgeprägt. So koordiniert weder MoNCl_3 noch das $[\text{MoNCl}_4]^-$ -Ion mit der starken Lewis-Säure SbCl_5 am N-Atom. Erst wenn durch die π -Bindungskonkurrenz der Fluoroliganden die MoN-Bindung im Sinne $\text{Mo}=\ddot{\text{N}}$ geschwächt ist, kommt es zur Adduktbildung am Nitridoliganden^[70]:



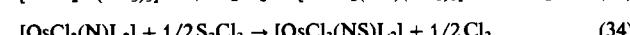
Auf die Fähigkeit des Nitridoliganden, als Donor zu wirken, scheint auch die Höhe der Oxidationsstufe des Metallzentrums Einfluß zu haben, da die Rhenium(v)-Komplexe $\text{ReNX}_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_3$, $\text{X} = \text{Cl, Br}$, mit Bortrihalogeniden Komplexe des Typs $(\text{PEt}_2\text{Ph})_3\text{X}_2\text{Re}\equiv\text{N}-\text{BX}_3$ zu bilden vermögen^[78].

Gut untersucht sind auch die Reaktionen von $\text{Cl}_3\text{V}\equiv\text{N}-\text{Cl}$ mit Lewis-Säuren und -Basen^[79]. Lewis-Basen wie Phosphane oder Stickstoffbasen greifen stets am Metallzentrum an. Eine Kristallstrukturanalyse^[79] am Beispiel $\text{Cl}_3(\text{bpy})\text{VNCl}$ zeigt, daß die lineare Anordnung der $\text{V}\equiv\text{N}-\text{Cl}$ -Gruppe erhalten bleibt. Gegenüber Lewis-Säuren verhält sich Cl_3VNCl nicht als Base. Mit SbCl_5 bildet sich der thermisch wenig stabile Dreikernkomplex $\text{Cl}_3\text{VNCl}(\text{SbCl}_5)_2$, in welchem Cl_3VNCl mit zwei SbCl_5 -Molekülen über Cl-Brücken verknüpft ist^[79].

Hinreichend nucleophiler Charakter des Nitridoliganden ist vermutlich Voraussetzung für die Bildung von Thionitrosylkomplexen aus Nitridokomplexen und elementarem Schwefel oder Dischewfeldichlorid^[80]:



$\text{R}_2 = \text{Me}_2, \text{Et}_2, (\text{CH}_2)_5$



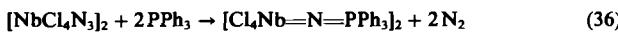
$\text{L} = \text{AsPh}_3, \text{PMc}_2\text{Ph}, 1/2\text{bpy}$

Mit tertiären Phosphanen lassen sich aus den Thionitrosylkomplexen die Nitridokomplexe zurückgewinnen^[80].

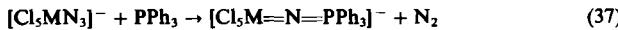
Phosphaniminatokomplexe der Übergangsmetalle mit der charakteristischen Baugruppe $\text{M}\equiv\text{N}=\text{P}$ konnten ausgehend von Nitridokomplexen und Triphenylphosphan bisher nur von Ruthenium, Osmium und Rhenium erhalten werden^[81, 82, 77]:



Besser ist es, die Staudinger-Reaktion zu nutzen^[21]:



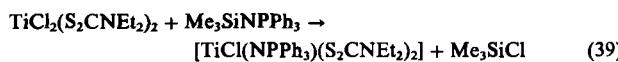
Der Reaktionstyp (36) läßt sich auch auf ionische Azido-komplexe anwenden^[83, 84]:



M = Nb, Ta

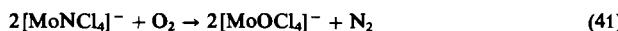
Aus $[\text{Cl}_5\text{NbN}_3]^-$ ließ sich unter UV-Bestrahlung auch der Arsaniminatkomplex $[\text{Cl}_5\text{Nb}=\text{N}=\text{AsPh}_3]^-$ erhalten^[84].

Mehrere Phosphaniminatkomplexe von Titan und Vanadium wurden unlängst auch durch Ligandenaustauschreaktionen hergestellt^[85]:



4.2. Substitutionsreaktionen

Reaktionen dieses Typs finden sowohl an der M≡N-Bindung als auch an den übrigen Metall-Ligand-Bindungen statt; im zweiten Fall bilden sich neue Nitridoverbindungen. Im allgemeinen ist die M≡N-Bindung empfindlich gegen Wasser, doch sind auch feuchtigkeitsunempfindliche Nitridokomplexe bekannt. So bildet z. B. das rote $\text{AsPh}_4[\text{MoNCl}_4]$ an feuchter Luft den grünen Oxokomplex $\text{AsPh}_4[\text{MoOCl}_4]$ ^[1]. Beide Verbindungen sind miteinander isotyp, so daß sich die Umsetzung auch an einem Einkristall verfolgen ließ. In siedendem Dichlormethan gelingt die Umwandlung des Nitridokomplexes in den Oxokomplex auch mit trockenem Sauerstoff^[70]:



Reaktion (41) ist insofern bemerkenswert, als Molybdän(vi) durch O₂ zu Molybdän(v) reduziert wird; jedoch ist sie nicht umkehrbar.

Erstaunlich beständig gegenüber Wasser ist die Os≡N-Bindung des $[\text{OsO}_3\text{N}]^-$ -Ions, das sich mit Salzsäure bei Anwesenheit von Kaliumchlorid in den Chlоро(nitrido)komplex umwandeln läßt^[86]:

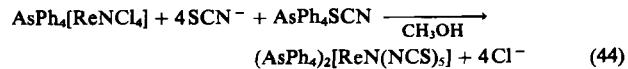


Kristallisiert man diesen Komplex aus Wasser um, so wird der zum Nitridoliganden *trans*-orientierte Chloroligand ausgetauscht^[87]:

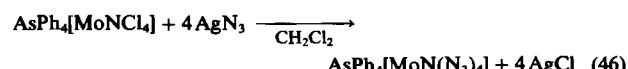


Entsprechende Reaktionen sind auch von den Bromo(nitrido)komplexen des Osmiums bekannt^[88].

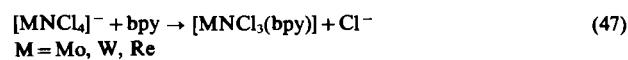
Durch Einwirkung von Thiocyanat-Ionen auf Tetraphenylarsonium-tetrachloro(nitrido)rhenat(vi) in siedendem Methanol ließ sich das entsprechende Pentakis(isothiocyanato)nitridorhenat(vi) herstellen^[89]:



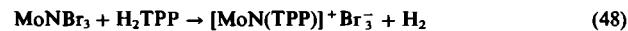
In diesem Komplex ist auch die koordinationschemisch ungünstige *trans*-Position zum Nitridoliganden mit einer NCS-Gruppe besetzt; allerdings beträgt der ReN-Abstand 231 pm gegenüber einem mittleren ReN-Abstand von 202 pm für die vier *cis*-NCS-Gruppen. Bei Austauschreaktionen am $[\text{MoNCl}_4]^-$ -Ion bleibt die *trans*-Position zum Nitridoliganden unbesetzt^[90, 91]:



Chelatliganden wie α,α' -Bipyridyl verdrängen langsam einen Chloroliganden; es entstehen Nitridokomplexe mit sechsfach koordinierten Metallzentren^[77]:



Eine bemerkenswerte Substitutionsreaktion geht Tribromo(nitrido)molybdän mit Tetraphenylporphyrin ein^[77]:



Unter Halogenaustausch bildet die N-Iod-Verbindung Cl₃VNI mit Brom oder Chlor die entsprechenden N-Halogen-Derivate^[45]:

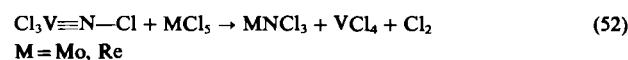


Mit Iodazid reagiert ebenfalls ausschließlich der N—I-Ligand unter Bildung des sehr explosiven N-Azids^[70],



das auch bei der Umsetzung von Cl₃VNCl mit ClN₃ entsteht^[92].

Cl₃VNCl kann seinen Stickstoff auf 4d- und 5d-Elemente übertragen^[58, 70]:



Primärprodukt ist vermutlich Cl₄M—N≡VCl₃, bei dem zwei verschiedene Metalle um die π-Wechselwirkung mit dem Stickstoff konkurrieren. Da die 4d- und 5d-Metalle stärker ausladende d-Orbitale als Vanadium haben, ist die M≡N-Bindung (M = Mo, Re) gegenüber der V≡N-Bindung begünstigt, so daß die VN-Bindung bricht.

5. Schwingungsspektren

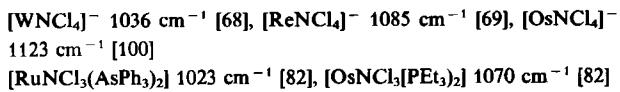
Durch IR-Spektroskopie gelingt es, das Vorliegen einer Übergangsmetall-Nitrido-Gruppe oder -Nitren-Gruppe im allgemeinen rasch und zuverlässig festzustellen, da sich die Valenzschwingungen von MN-Bindungen mit Mehrfachbindungsanteilen als sehr intensive Absorptionen in charakteri-

Tabelle 2. Ausgewählte MN-Valenzschwingfrequenzen von Komplexen mit MN-Mehrbindungsanteilen. Q = P oder As.

Terminaler Typ M—N:	$\nu(M=N)$ [cm ⁻¹]	Lit.	Brückentyp $\overset{\oplus}{M}=\overset{\ominus}{N}=M$	$\nu(M=N)$ [cm ⁻¹]	Lit.		
AsPh ₄ [MoNF ₄] AsPh ₄ [MoNCl ₄] AsPh ₄ [MoNBr ₄] [MoN(S ₂ CNMe ₂) ₃] [MoNCl ₂ (bpy)] AsPh ₄ [WNCl ₄] AsPh ₄ [ReNCl ₄] K ₂ [ReO ₃ N] [RuNCl ₃ (AsPh ₃) ₂] AsPh ₄ [OsNCl ₄] K ₂ [OsNCl ₅] [OsNCl ₃ (PEt ₃) ₂]	969 1054 1060 1019 948 1036 1085 1022 1023 1123 1073 (¹⁵ N: 1041) 1070	[90] [68] [71] [50] [50] [68] [69] [98, 99] [82] [100] [97] [82]	[MoNCl ₃] ₄ [MoNBr ₂] ₆ [WNCl ₃] ₆ (AsPh ₄) ₂ [W ₂ NCl ₁₀] [ReNCl ₃] ₆ [ReNCl ₄] ₆	1045 951 1068, 1084 944, 1015 1080 944, 995, 1011	[40] [101] [40] [16] [58] [5]		
Typ $\overset{\oplus}{M}-\overset{\ominus}{N}-X$	$\nu(M-N)$ [cm ⁻¹]	$\nu(NX)$ [cm ⁻¹]	Lit.	Typ $\overset{\oplus}{M}=\overset{\ominus}{N}=Q$	$\nu_{as}(MNQ)$ [cm ⁻¹]	$\nu_s(MNQ)$ [cm ⁻¹]	Lit.
Cl ₃ VNCl Cl ₃ VNBr Cl ₃ VNI AsPh ₄ [Cl ₅ MoNCCl ₃] [WF ₅ (NR)] ⁻ AsPh ₄ [WC ₃ (NCCl ₃)] AsPh ₄ [Cl ₅ ReNCCl ₃] [ReCl ₃ (NMe)(QR ₃) ₂] [OsO ₃ (NR)]	1107 1032 963 1200 1286–1332 1265 1240 1190–1196 1184–1215	510 435 390 928 [102] [33] [76] [65, 103] [86, 104]	[44] [45] [45] [75] [102] [33] [76] [65, 103] [86, 104]	[TiCl ₂ (NPPh ₃) ₂] PPh ₄ [Cl ₅ Nb(NPPh ₃) ₃] PPh ₄ [Br ₃ Nb(NPPh ₃) ₃] AsPh ₄ [Cl ₅ Nb(NAsPh ₃) ₃] [RuCl ₃ (NPEt ₃) ₂] [OsCl ₃ (NPEt ₃) ₂]	1090, 1110 1138 1131 1155 1099 1125	580 575 525 [83] [84] [83] [82] [82]	[85]

stischen Frequenzbereichen zu erkennen geben (Beispiele siehe Tabelle 2). Wegen der intensiven Farben der meisten Präparate stützen sich die schwingungsspektroskopischen Befunde meist auf die IR-Spektren; Raman-Spektren sind nur sehr vereinzelt gemessen worden.

Die Verbindungen mit terminalen Bindungen vom Typ M≡N: geben Veranlassung zu einer meist sehr starken MN-Valenzschwingung im Bereich von 1000–1100 cm⁻¹, soweit die Metallatome die Oxidationsstufe (+ VI) haben. Die MN-Valenzschwingung tritt damit um mindestens 100 cm⁻¹ kurzwelliger als entsprechende MO-Valenzschwingungen auf, so daß eine Unterscheidung im allgemeinen leicht möglich ist. Eine Ausnahme bildet $\nu(MoN)$ im [MoNF₄]⁻-Ion mit 969 cm⁻¹, doch wirkt sich hier die π -Bindungskonkurrenz der Fluoroliganden aus. Bei Reduktion des Metalls zur Oxidationsstufe (+ V) oder (+ IV) sinkt die MN-Schwingungsfrequenz auf etwa 950 cm⁻¹. Bei strukturell vergleichbaren Spezies steigt sie je nach Stellung des Metalls im Periodensystem von links nach rechts und im allgemeinen auch von oben nach unten an, wie die Beispiele zeigen:



Ursache hierfür scheint die in gleicher Richtung zunehmende π -Überlappungsfähigkeit der Übergangsmetalle zu sein.

Ähnliche spektroskopische Verhältnisse werden bei Verbindungen mit M≡N—M-Brücken angetroffen. Eine gelegentlich aufgespaltene, starke Absorption im Bereich von 1000–1100 cm⁻¹ entspricht der Valenzschwingung der kurzen MN-Bindung. Über die Lage der MN-Valenzschwingung der langen Bindung liegen keine Angaben vor, jedoch ist sie sehr langwellig (<200 cm⁻¹) zu vermuten. Das ist

auch die Ursache für das Ausbleiben einer nennenswerten Schwingungskopplung; $\nu(M=N)$ dieses Brückentyps tritt demnach im selben Frequenzbereich auf wie $\nu(M=N)$ des terminalen Typs. Ein ähnliches Bild geben die wenigen, bisher zuverlässig bekannt gewordenen Spektren von Komplexen mit symmetrischen Brücken M=N=M. Hier sind die beiden Valenzschwingungen als $\nu_s(M=N=M)$ und $\nu_{as}(M=N=M)$ anzusehen; letztere erscheint wieder zwischen 1000 und 1100 cm⁻¹. Bei der symmetrischen Schwingungsbewegung bleibt das N-Atom in Ruhe; diese Schwingung liegt daher sehr langwellig.

Ein interessanter Aspekt der Schwingungsspektren der Anionen vom Typ $[X_5M=N=MX_5]^{n-}$ und auch der entsprechenden μ -Oxokomplexe ist eine intensive, scharfe Bande, die bei den μ -Nitrido- bei 520–540 cm⁻¹ und den μ -Oxoverbindungen bei 400–470 cm⁻¹ auftritt und erstmals von Mattes et al.^[93] erwähnt wird.

Ihre Zuordnung fällt schwer, da für diese Komplexe bei höheren Wellenzahlen als 500 cm⁻¹ – darunter liegt der für Metall-Halogen-Valenzschwingungen charakteristische Bereich – keine Absorption außer der der asymmetrischen Brückenschwingung $\nu_{as}(M_2N)$ erwartet wird. Mattes et al. ordnen diese Schwingung der $\rho(XMO)$ bzw. $\rho(XMN)$ in der Rasse E_u zu. Auch im IR-Spektrum des Anions $[Ta_2NBr_{10}]^{3-}$ tritt neben der $\nu_{as}(Ta_2N)$ -Bande bei 985 cm⁻¹ eine mittelstarke Bande bei 735 cm⁻¹ auf. Sie wird versuchsweise der Brückendeformationsschwingung $\delta(M_2N)$ zugeordnet^[14], die aufgrund der hohen Masse der TaBr₅-Reste bei höheren Wellenzahlen als die symmetrische Brückenschwingung $\nu_s(M_2N)$ liegen sollte.

Nicht vergleichbar scheint die Situation beim Anion $[W_2NCl_{10}]^{2-}$ zu sein, das eine asymmetrische Nitridobrücke enthält. Hier treten zwei Absorptionen bei 1015 und 944 cm⁻¹ auf, die WN-Valenzschwingungen zugeordnet werden^[16].

Etwas anders sind die Verhältnisse bei den Schwingungen der Brückentypen $M=N-X$ und $M=N-X$. Je nach Frequenz der NX -Valenzschwingung sind hier zum Teil sehr starke Schwingungskopplungen zu beobachten, die die MN -Valenzschwingung nur noch sehr bedingt als charakteristische Schwingung zu beschreiben erlauben. Bei den Phosphaniminatokomplexen, bei denen der PN-Bindung aufgrund ihrer Kürze ein merklicher π -Bindungsanteil gemäß $M=N=P$ zugesprochen wird, beobachtet man im allgemeinen eine starke (gelegentlich als Folge von Fermi-Resonanz in ein Dublett gespaltene) Bande meist oberhalb 1100 cm^{-1} und eine zweite zwischen 500 und 600 cm^{-1} . Erstere wird fast immer $\nu(PN)$ zugesprochen, letztere $\nu(MN)$; korrekter wäre $\nu_{as}(MNP)$ bzw. $\nu_s(MNP)$. Zweifellos sind beide Schwingungen durch starke Kopplung in ihrer Lage beeinflußt, was das langwellige Auftreten der MN -Valenzschwingung (mit Doppelbindungscharakter) erklärt. Ähnliche Verhältnisse werden auch bei Nitrosyl-Metall-Komplexen angetroffen, soweit die Gruppe MNO gestreckt vorliegt:



In diesen Fällen wird $\nu(NO)$ bei etwa 1600 – 1700 cm^{-1} , $\nu(MN)$ etwa bei 500 cm^{-1} zugeordnet.

In den Verbindungen mit dem Brückentyp $M\equiv N-X$, in denen der Ligand X keine π -Bindung zum N-Atom eingeht, wird umgekehrt, aber in Analogie zu Nitrosylkomplexen, als Folge von Schwingungskopplung $\nu(MN)$ kurzwellig und $\nu(NX)$ langwellig verschoben. Besonders deutlich wird der abnehmende Kopplungseinfluß in der Reihe der Verbindungen $Cl_3V\equiv N-X$, bei denen die gestreckte Anordnung VNX durch Kristallstrukturanalysen ($X=Cl^{[94]}$; $X=I^{[95]}$) zusätzlich gesichert ist:

$Cl_3V\equiv N-Cl$ [44]	$Cl_3V\equiv N-Br$ [45]	$Cl_3V\equiv N-I$ [45]
$\nu(VN)$ 1107	1032	963
$\nu(NX)$ 510	435	390

Noch stärker kurzwellig – im allgemeinen zwischen 1200 und 1300 cm^{-1} – tritt $\nu(MN)$ auf, wenn X eine organische Gruppe ist; $\nu(NC)$ wird um über 100 cm^{-1} gegenüber ungekoppelten NC-Valenzschwingungen langwellig verschoben. Ein ähnliches Schwingungsverhalten weisen die den Brückentypen $M\equiv N-X$ nahestehenden Carbinkomplexe $M\equiv C-R$ auf^[96].

6. Kristallstrukturen

Auffälliges Merkmal aller Kristallstrukturen der Nitrido- und Nitrenkomplexe (siehe Abschnitt 6.5) ist der extrem kurze Metall-Stickstoff-Abstand und der ausgeprägte *trans*-Effekt des π -gebundenen Stickstoffliganden.

Zunächst wird etwas näher auf den *trans*-Effekt eingegangen. Anschließend werden die Verbindungstypen im einzelnen besprochen; charakteristische Daten ausgewählter Beispiele sind in den Tabellen 3 bis 7 zusammengestellt. (Zum Problem Bindungslänge/Bindungsstärke bei MoN-Bindungen siehe^[105].)

6.1. Der *trans*-Effekt

Unter dem *trans*-Effekt versteht man die Schwächung einer Bindung zu einem Liganden, der sich in *trans*-Stellung zu einem besonders fest gebundenen Liganden befindet, so daß Substitutionsreaktionen an dieser Stelle bevorzugt sind (siehe Abschnitt 4.2). Die Bindungsschwächung zeigt sich jedoch nicht nur im Reaktionsverhalten, sondern kommt auch sehr deutlich in den beobachteten Unterschieden der Bindungslängen zwischen Zentralatom und *cis*- oder *trans*-ständigen Liganden zum Ausdruck. Die Differenz kann in einkernigen Komplexen bis zu 30 pm ausmachen. Im bereits erwähnten $[ReN(NCS)_5]^{2-}$ ^[89] beträgt die Re(NCS)-Bindungslänge zu den *cis*- bzw. zum *trans*-Liganden etwa 202 bzw. 231 pm . Ähnlich sind die Verhältnisse (236 und 261 pm) im $[OsNCl_5]^{2-}$ ^[106] (siehe Abb. 9). Häufig wirkt sich der *trans*-

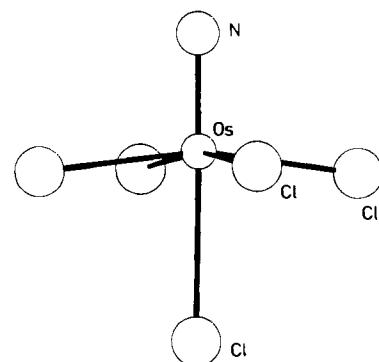


Abb. 9. Struktur des Anions $[OsNCl_5]^{2-}$ mit terminalem Nitridoliganden.

Effekt so stark aus, daß die *trans*-Position unbesetzt bleibt. So beobachtet man beim Pentachloro(nitrido)molybdat^[68, 73] in CH_2Cl_2 -Lösung ein Gleichgewicht:



Im Azido(nitrido)komplex $MoN(N_3)_3(bpy)^{[51]}$ (siehe Abb. 7) ist der Bipyridylligand asymmetrisch gebunden (MoN : 224 und 242 pm), da das Stickstoffatom in *trans*-Stellung zum Nitridoliganden nur eine sehr schwache Bindung mit dem Molybdänatom bilden kann. Versucht man, den analogen Pyridinkomplex zu synthetisieren, so bleibt die *trans*-Position unbesetzt, und es entsteht $MoN(N_3)_3(py)^{[52]}$ mit der Koordinationszahl fünf (siehe Abb. 8).

Der *trans*-Effekt wird im allgemeinen auf elektronische Einflüsse zurückgeführt. Nach Grinberg^[107] bewirkt ein leicht polarisierbarer Ligand auch eine Polarisierung des Zentralatoms, die ihrerseits zu einer Anhäufung negativer Ladung in *trans*-Position führt und dadurch eine Abstoßung der Elektronenhülle des *trans*-ständigen Liganden hervorruft.

Chatt et al.^[108] und Orgel^[109] deuten den *trans*-Effekt als Auswirkung einer starken π -Bindung. Da zwei *trans*-ständige Liganden um dieselben Atomorbitale konkurrieren, führt eine verstärkte Überlappung auf der einen Seite zu einer Verringerung der Elektronendichte und damit zu einer Schwächung der Bindung auf der anderen Seite des Zentralatoms. Diese Deutung erklärt den ausgeprägten *trans*-Effekt des Nitridoliganden, der durch zwei gekreuzte π -Bindungen besonders fest gebunden ist.

Es ist jedoch auch durchaus möglich, den *trans*-Effekt allein mit sterischen Gesichtspunkten zu begründen. Diese Ansicht wurde erstmals von Bright und Ibers^[106] vertreten und später auch von uns^[5,8] herangezogen. Der *trans*-Effekt ist danach eine Folge der gegenseitigen Abstoßung der Liganden. Durch den extrem kurzen Abstand zwischen Zentralatom und Nitrido-Stickstoff werden die *cis*-ständigen Liganden weggedrückt und auf die gegenüberliegende Seite des Zentralatoms verschoben. Bei oktaedrischer Koordination befindet sich dann das Zentralatom über der Ebene der vier *cis*-ständigen Liganden. Die sechste Koordinationsstelle in *trans*-Position zum π -gebundenen Liganden kann somit nur von einem weiter entfernten, schwach gebundenen Liganden besetzt werden.

Bei dieser Ansicht geht man davon aus, daß bei oktaedrischer Koordination die an das gleiche Zentralatom gebundenen sechs Liganden bereits den minimalen Abstand voneinander haben. Bindet nun das Zentralatom einen Liganden besonders stark, so muß es aus dem Zentrum des Oktaeders in Richtung auf diesen Liganden verschoben werden, wodurch die *trans*-ständige Bindung geschwächt wird.

Gestützt wird diese Vorstellung durch den Befund, daß der *trans*-Effekt besonders häufig bei der sterisch ungünstigen quadratischen Koordination angetroffen wird.

Auch die von Ibers et al. kristallographisch untersuchten Beispiele des tetragonal-pyramidal koordinierten $\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ^[110] und des oktaedrischen $\text{ReNCl}_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_3$ ^[111] zeigen deutlich den sterischen Einfluß. Im letztgenannten sechsfach koordinierten Komplex ist die Interligand-Abstoßung so groß, daß sogar der Nitridoligand vom Zentralatom auf 179 pm weggedrückt wird. Im fünffach koordinierten Komplex sind nur zwei sperrige Phosphanliganden an Rhenium gebunden. Der ReN-Abstand beträgt nun 160 pm und entspricht somit dem für eine Dreifachbindung erwarteten Wert. Interessant ist, daß vermutlich ebenfalls aus sterischen Gründen der analoge Tris(triphenylphosphoran)komplex $\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ nicht darstellbar ist.

6.2. Strukturen einkerniger Nitridokomplexe mit quadratisch-pyramidaler und oktaedrischer Koordination

Nitridokomplexe der Zusammensetzung $[\text{MNX}_4]^-$ ($\text{M} = \text{Mo, Re, Ru, Os; X} = \text{F, Cl, Br, I, N}_3$) bilden tetragonale Pyramiden mit dem Nitridostickstoff an der Pyramidenspitze (siehe Abb. 1). Das zentrale Metallatom M befindet sich stets ca. 55 pm über der Pyramidenbasis. Alle kristallographisch untersuchten Komplexe $[\text{MNX}_4]^-$ haben Tetraphenylarsonium-Ionen als Gegenionen, da diese Kombination erfahrungsgemäß leicht zu gut kristallisierenden Produkten führt.

Auf eine interessante kristallchemische Arbeit über AB-Typen mit Ph_4E^+ -Ionen ($\text{E} = \text{P, As, Sb}$) sei hingewiesen^[112]. Die wichtigsten geometrischen Daten der Komplexanionen sind in Tabelle 3 angegeben. Mit aufgeführt sind die Verbindungen $\text{MoN}(\text{N}_3)_3(\text{py})$ ^[52], $\text{ReN}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ ^[113] und $\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ^[110], in denen die Koordination der Zentralatome ebenfalls nahezu tetragonal-pyramidal ist.

Interessant ist ein Vergleich der Strukturen der Komplexe $\text{MoN}(\text{N}_3)_3(\text{py})$ ^[52] und $[\text{MoN}(\text{N}_3)_4]^-$ ^[91]. Im $\text{MoN}(\text{N}_3)_3(\text{py})$

Tabelle 3. Charakteristische Abstände und Winkel in ausgewählten einkernigen Nitridokomplexen mit tetragonal-pyramidaler Koordination des Zentralatoms.

Verbindung	Abstand [pm] $\text{M}=\text{N}$	Abstand [pm] $\text{M}-\text{X}$	Winkel [$^\circ$] NMX	Lit.
$\text{AsPh}_4[\text{MoNF}_4]$	183	173	99	[90]
$\text{AsPh}_4[\text{MoNCl}_4]$	166	234.5	101.5	[1]
$\text{AsPh}_4[\text{MoNBr}_4]$	163	248.8	103	[71]
$\text{AsPh}_4[\text{MoN}(\text{N}_3)_4]$	163.0	206.8	99.5	[91]
$\text{MoN}(\text{N}_3)_3(\text{py})$	163.5	204.3	102.2	[52]
$\text{AsPh}_4[\text{ReNCl}_4]$	162	232.2	103.5	[69]
$\text{ReN}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$	165.6	239.1	107.7	[113]
$\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	160.3	237.7 [a] 244.8 [b]	109.7 [a] 98.4 [b]	[110]
$\text{AsPh}_4[\text{RuNCl}_4]$	157.0	231.0	104.6	[3]
$\text{AsPh}_4[\text{OsNCl}_4]$	160	231.0	104.6	[4]
$\text{AsPh}_4[\text{OsNI}_4]$	163	266.2	103.7	[114]

[a] $\text{X} = \text{Cl}$. [b] $\text{X} = \text{P}$.

(Abb. 8) sind die Azidogruppen aus sterischen Gründen so angeordnet, daß das freie Elektronenpaar am sp^2 -hybridisierten N_a -Atom radial vom Nitridostickstoff wegweist. Drei der vier Azidogruppen im $[\text{MoN}(\text{N}_3)_4]^-$ haben die gleiche Anordnung. Die vierte Azidogruppe, die die Position des Pyridinliganden einnimmt, ist gegensinnig orientiert, so daß ihr freies Elektronenpaar in Nachbarschaft zum Nitridoliganden kommt.

Komplexe mit der Koordinationszahl fünf des Zentralatoms haben im allgemeinen die sterisch günstigere trigonal-bipyramidal Geometrie. Bei den Nitridokomplexen $[\text{MNX}_4]^-$ erzwingt jedoch der *trans*-Effekt des Nitridoligan den (siehe Abschnitt 6.1) die Bildung einer tetragonalen Pyramide. In günstigen Fällen kann die tetragonale Pyramide durch einen weiteren, weniger fest gebundenen Liganden zu einem Oktaeder ergänzt werden (siehe Abb. 9). Einige ausgewählte Komplexe dieser Art sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Das Zentralatom befindet sich auch in den oktaedrischen Komplexen oberhalb der Ebene der *cis*-ständigen Liganden. Allerdings ist hier der Abstand mit etwa 20 pm nicht mehr so groß wie bei der tetragonal-pyramidalen Koordination.

Tabelle 4. Charakteristische Abstände und Winkel in ausgewählten einkernigen Nitridokomplexen mit oktaedrischer Koordination des Zentralatoms.

Verbindung	$\text{M}=\text{N}$	Abstand [pm] $\text{M}-\text{X}_{cis}$	Abstand [pm] $\text{M}-\text{X}_{trans}$	mittlerer Winkel [$^\circ$] NMX	Lit.
$\text{K}_2[\text{OsNCl}_5]$	161	236.2	260.5	96.2	[106]
$\text{AsPh}_4[\text{ReN}(\text{NCS})_5]$	166	202.1	230.1	96.0	[89]
$\text{ReNCl}_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_3$	179	245.4 [a]	256.3	99.2 [a] 92.2 [b]	[111]
$\text{MoN}(\text{N}_3)_3(\text{bpy})$	164.2	224.0 [c]	241.9	92.0 [c] 100.6 [d]	[51]

[a] $\text{X} = \text{Cl}$. [b] $\text{X} = \text{P}$. [c] $\text{X} = \text{bpy}$. [d] $\text{X} = \text{N}_3$.

Die $M\equiv N$ -Abstände liegen mit zwei Ausnahmen im engen Bereich zwischen 157 und 166 pm. Ein Vergleich der Werte in Tabelle 3 und 4 zeigt, daß sich die Oxidationsstufe und die Koordinationszahl praktisch nicht auf die Abstands-werte auswirken; sie entsprechen der Erwartung für $M\equiv N$ -Dreifachbindungen. Beim $[MoNF_4]^{190}$ führt die π -Donorfähigkeit der Fluoroliganden zu einem sehr langen MoN-Abstand (183 pm) und somit zu einer geringeren Bindungsordnung, die auch an der Lage der MoN-Valenzschwingung erkennbar ist (siehe Abschnitt 5).

Mit sterischen Gründen wird der große ReN-Abstand im $ReNCl_2(PEt_2Ph)_3^{111}$ erklärt (siehe Abschnitt 6.1).

6.3. Strukturen mehrkerniger Komplexe mit asymmetrischer Nitridobrücke $M\equiv N\overset{\ominus}{-}M$

Wie in Abschnitt 2.1 erwähnt, verleiht das freie Elektronenpaar dem Nitridoliganden schwach basische Eigenschaften. Es kann eine schwache Donorbindung zu einem weiteren Metallatom bilden. Daraus resultiert eine lineare, stark asymmetrische Nitridobrücke. Dieser Brückentyp führt zu zwei-, drei- und vierkernigen Komplexen sowie zu polymeren Strukturen. Das Anion $[W_2NCl_{10}]^{2-}^{16}$ ist bisher das einzige Beispiel von Komplexen der Zusammensetzung $[M_2YX_{10}]^{n-}$ mit M = Übergangsmetall; Y = O oder N und X = Cl oder Br, in denen eine asymmetrische Brücke beobachtet wird. Vermutlich spielen hier die unterschiedlichen Oxidationsstufen der beiden Wolframatome eine entscheidende Rolle.

Für eine Beteiligung des d¹-Systems des Wolfram(v)-Atoms im $[W_2NCl_{10}]^{2-}$ -Ion im Sinne einer Jahn-Teller-Stabilisierung könnte auch der W...W-Abstand sprechen, der mit 373 pm deutlich kürzer ist als der W...W-Abstand im $[WNCl_3 \cdot POCl_3]_4 \cdot 2POCl_3$ (386 pm)¹⁹¹, aber exakt dem Abstand in $(HNMe_3)_2[W_4O_8Cl_4(OH_2)_4] \cdot 2H_2O$ gleicht, das lineare WOW-Brücken mit alternierenden W^V- und W^{VI}-Atomen enthält¹¹⁵.

Weitere Klarheit sollte die geplante Strukturbestimmung von Komplexen des Typs $(PMo_2Ph)_3Cl_2ReN\cdot MoCl_4(NCEt)^{116}$ bringen, die eine Nitridobrücke zwischen verschiedenen Metallatomen aufweisen.

Im dreikernigen Komplex $[(Et_2NCS_2)_3Mo\equiv N]_2Mo\cdot(S_2CNEt_2)_3(PF_6)_3^{113}$ bindet das mittlere Mo-Atom die freien Elektronenpaare von zwei benachbarten Mo \equiv N-:

Gruppen unter Bildung einer leicht gewinkelten Kette $Mo\equiv N-Mo-N\equiv Mo$. Die Abstände in den Mo \equiv N-Mo-Brücken sind dabei innerhalb der Fehlertgrenzen gleich groß wie im $[MoNCl_3]_4^{17}$.

Die häufig auftretenden tetrameren Ringstrukturen sind völlig eben und haben nahezu die Form eines Quadrats, dessen Kanten von den M \equiv N-M-Brücken gebildet werden (siehe Abb. 3). Die geringe Abweichung von der Linearität der Nitridobrücke hat sterische Gründe. Innerhalb des M-N-Achtrings sind die van-der-Waals-Abstände benachbarter N-Atome verhältnismäßig kurz; diese Atome werden daher leicht nach außen gedrückt.

Wiederum bewirkt der starke trans-Effekt (siehe Abschnitt 6.1), daß der am schwächsten gebundene Ligand in trans-Stellung zum Nitridoliganden dirigiert wird. Im $[MoNCl_3]_4$ ist dies ein weiteres Cl-Atom eines benachbarten Tetramers, das eine sehr schwache Cl-Brücke bildet. In den $POCl_3$ -Addukten $[MNCl_3 \cdot OPCl_3]_4$ (siehe Abb. 3) wird die trans-Position vom Sauerstoffatom der Lewis-Base $POCl_3$ besetzt. Der Mo-N-Achtring hat im Addukt und im reinen $[MoNCl_3]_4$ die gleiche Geometrie.

Polymere Strukturen in Form linearer Ketten bilden $ReNCl_4^{[5]}$ und $K_2[ReN(CN)_4] \cdot H_2O^{[6]}$. Die ReN-Einfachbindungen sind hier anders als bei den übrigen Komplexen mit asymmetrischer Brücke extrem lang (248 und 244 pm), da sie sich in trans-Stellung zum Nitridoliganden befinden und von den cis-ständigen Liganden sterisch beeinflußt werden.

Interessant ist, daß die M \equiv N-Bindungslänge durch die Donorfunktion des freien Elektronenpaares offensichtlich nicht merklich beeinflußt wird. So sind die in Tabelle 5 angegebenen M \equiv N-Abstände der tetrameren Komplexe innerhalb der Fehlertgrenzen gleich groß wie die entsprechenden Abstände bei terminalen Nitridoliganden (siehe Tabelle 3 und Tabelle 4). In den Polymeren $[ReNCl_4]_\infty^{[15]}$ und $\{K_2[ReN(CN)_4] \cdot H_2O\}_\infty^{[6]}$ werden zwar extrem kurze Re-N-Abstände beobachtet, doch sind diese Werte mit relativ hohen Standardabweichungen behaftet.

6.4. Strukturen zweikerniger Komplexe mit symmetrischer Nitridobrücke $M\equiv N\overset{\ominus}{-}M$

Symmetrische Nitridobücken M \equiv N=M werden ausschließlich in zweikernigen Komplexen beobachtet. Bei linearer Fortsetzung der Brückenbindung zu oligomeren und

Tabelle 5. Charakteristische Abstände und Winkel in ausgewählten mehrkernigen Komplexen mit asymmetrischer Nitridobrücke $M\equiv N\overset{\ominus}{-}M$.

Verbindung	$M\equiv N$	Abstand [pm]		$M-X_{cis}$	$M-X_{trans}$	$M\equiv N-M$	Winkel [°]	$N\equiv M-X_{cis}$	Lit.
<i>zweikernig</i>									
$(AsPh_3)_2[W_2NCl_{10}]$	166	207	231.1		242.6	177	92		[16]
<i>dreikernig</i>									
$[(Et_2NCS_2)_3Mo\equiv N]_2$	166	213	—		—	180	—		[13]
$[Mo(S_2CNEt_2)_3](PF_6)_3$									
<i>tetramer</i>									
$[MoNCl_3]_4$	166	217	227 [a]		288 [a]	173	99		[7]
$[MoNCl_3 \cdot OPCl_3]_4$	166	216	229 [a]		237 [b]	172	98		[8]
$[WNCl_3 \cdot OPCl_3]_4 \cdot 2POCl_3$	167	215	232 [a]		231 [b]	171	99		[9]
<i>polymer</i>									
$[ReNCl_4]_\infty$	158	248	227	—	174	97			[5]
$\{K_2[ReN(CN)_4] \cdot H_2O\}_\infty$	153	244	213 [c]	—	180	100			[6]

[a] X = Cl. [b] X = O. [c] X = N.

polymeren Kettenstrukturen, wie sie z. B. im $[(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3\text{Mo}=\text{N}]_2\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3(\text{PF}_6)_3$ ^[13] und im $[\text{ReNCl}_4]_{\infty}$ ^[15] auftreten, verhindert der *trans*-Effekt die Bildung symmetrischer Nitridobrücken. Es ist jedoch überraschend, daß in den tetrameren Ringstrukturen vom $[\text{MoNCl}_3]_4$ -Typ^[7] ebenfalls asymmetrische Brücken vorkommen, da hier der *trans*-Effekt keinen direkten Einfluß hat. Möglicherweise kann man – wie auch beim *trans*-Effekt – die Bildung einer asymmetrischen Brücke auf sterische Ursachen zurückführen. Der MN-Achtring ist gespannt, da sich benachbarte N-Atome im Ring sehr nahe kommen. Die Folge ist eine leichte Aufweitung des Rings und damit eine Dehnung der Nitridobrücke. Diese Dehnung wird sich bei einer symmetrischen Brücke auf die π -Überlappung ungünstig auswirken, während sie bei asymmetrischer Anordnung des N-Atoms nur die σ -Bindung betrifft, die erfahrungsgemäß auch etwas längere Abstände tolerieren kann.

In Einklang mit dieser Annahme beobachtet man zunehmende Metall-Metall-Abstände in der Nitridobrücke bei dimeren (332–370 pm), tetrameren (381–384 pm) und polymeren (397–406 pm) Komplexen.

Kurze Metall-Metall-Abstände in der symmetrischen Nitridobrücke der zweikernigen Komplexe bis hin zu 332 pm beim Eisenkomplex $[\text{Fe}(\text{TPP})_2\text{N}]^{1+}$ ^[17] sind möglich, da hier die *cis*-ständigen Liganden der Metallatome nach beiden Seiten vom Nitridoliganden wegrücken können. Die Metallatome befinden sich somit ca. 20–30 pm oberhalb der Ebene der *cis*-ständigen Liganden. Die *trans*-Stellung bleibt entweder unbesetzt wie beim Porphyrinatoeisen-Komplex, oder es wird ein relativ schwach gebundener Ligand koordiniert. Dies ist beim $[\text{Ru}_2\text{NCl}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$ ^[117] (siehe Tabelle 6) das Wassermolekül oder beim $[\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}]^{3-}$ ^[14] ein Bromatom, das zum Tantalatom einen 23 pm längeren Abstand aufweist als die *cis*-ständigen Liganden.

Tabelle 6. Charakteristische Abstände und Winkel in zweikernigen Komplexen mit symmetrischer Nitridobrücke $\text{M}=\overset{\ominus}{\text{N}}-\overset{\oplus}{\text{M}}$.

Verbindung	$\text{M}=\text{N}$	Abstand [pm] $\text{M}-\text{X}_{cis}$	$\text{M}-\text{X}_{trans}$	$\text{M}=\text{N}=\text{M}$	Winkel [$^\circ$] $\text{N}=\text{M}-\text{X}_{cis}$	Lit. [17]
$\text{K}_3\text{Ru}_2\text{NCl}_8(\text{OH}_2)_2$	172.0	236 [a]	218 [b]	180	94.7	[117]
$(\text{NH}_4)_2\text{Ru}_2\text{NCl}_8(\text{OH}_2)_2$	172.5	238 [a]	220 [b]	180	95	[119]
$\text{Cs}_4\text{Os}_2\text{NCl}_{10}$	177.8	237.1	243.4	180	93.7	[123]
$(\text{NH}_4)_2\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}$	184.9	251.4	273.8	180	94.1	[14]
$\text{Os}_2\text{N}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_5$	166.1	240	242	165	98	[120]
$[(\text{TPP})\text{Fe}]_2\text{N}$	176	199.1 [c]	—	180	99.2	

[a] $\text{X}=\text{Cl}$. [b] $\text{X}=\text{O}$. [c] $\text{X}=\text{N}$.

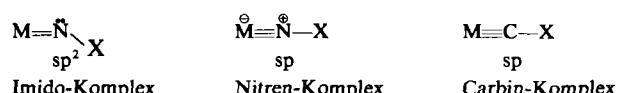
Die Metall-Stickstoff-Abstände (siehe Tabelle 6) in den symmetrischen Nitridobrücken sind gemäß dem Doppelbindungscharakter länger als beim endständigen Nitridoliganden (siehe Tabelle 3). Sie entsprechen gut den Erwartungswerten^[118] für Doppelbindungen. In Einklang mit den Vorstellungen über die ($d_{\pi}-p_{\pi}-d_{\pi}$)- π -Überlappung (siehe Abschnitt 2.3) in der Nitridobrücke sind die *cis*-ständigen Liganden der beiden Metallatome ekliptisch zueinander angeordnet. Die Komplexe $[\text{Ru}_2\text{NCl}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$, $[\text{Os}_2\text{NCl}_{10}]^{4-}$ und $[\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}]^{3-}$ weisen D_{4h} -Symmetrie auf. Überraschend ist jedoch, daß der Eisenkomplex $[\text{Fe}(\text{TPP})_2\text{N}$ eine Staffelform hat. Die Porphyrinoliganden sind um 58° gegeneinander verdreht.

6.5. Strukturen von Komplexen mit N-Brücken



Komplexe mit der Baugruppe $\text{M}=\text{N}-\text{X}$ oder $\text{M}=\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{X}}$ leiten sich formal von Aminen $\text{H}_2\text{N}-\text{X}$ ab, wobei die beiden Wasserstoffatome durch ein Metallatom ersetzt werden. Ist das Metall ein Übergangselement in hoher Oxidationsstufe, so wird das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms mit zur MN-Bindung benutzt, und es ergibt sich eine lineare MNX-Anordnung mit $\text{M}=\text{N}$ -Dreifachbindung. Eine gewinkelte MNX-Anordnung mit sp^2 -hybridisiertem Stickstoffatom wird nur beobachtet, wenn das Metallatom bereits ohne das freie Elektronenpaar des Stickstoffs eine Edelgaskonfiguration erreicht. Im Gegensatz dazu findet man bei entsprechenden Verbindungen der Hauptgruppenelemente stets die gewinkelte Anordnung^[79].

Wir schlagen zur Unterscheidung beider Möglichkeiten die Bezeichnungen „Imido-“ und „Nitren-“-Komplexe vor^[79]:



In den elektrophilen Nitrenkomplexen ist formal ein Nitren $\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{X}}$ durch Bindung an das Übergangselement stabilisiert. Sie ähneln formal den Carbinkomplexen. Die nucleophilen Imidokomplexe hingegen sind durch ein freies Elektronenpaar am Stickstoffatom charakterisiert.

Komplexe mit gewinkelter „Imido-“-Geometrie sind bisher nur selten beobachtet worden; außerdem wird der für sp^2 -Hybridisierung zu erwartende Bindungswinkel MNX von 120° meistens beträchtlich überschritten, während in Imido-

[117]

[119]

[123]

[14]

[120]

verbündungen der Hauptgruppenelemente der entsprechende Winkel 120° oder meistens sogar noch weniger beträgt.

Ein Beispiel eines Imido-Übergangsmetall-Komplexes ist die Molybdänverbindung $\text{MoOCl}_2(\text{NH})(\text{OPEtPh}_2)_2$ ^[28], in der der Winkel $\text{Mo}-\text{N}-\text{H}$ 157° beträgt. In den Komplexen *cis*- $\text{Mo}(\text{NPh})_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ ^[30] (siehe Abb. 10) und $\text{OsO}_2[\text{NC}(\text{CH}_3)_3]_2$ ^[21] treten jeweils eine gewinkelte und eine lineare MNR-Gruppe auf (siehe Tabelle 7).

In Nitrenkomplexen entspricht der Metall-Stickstoff-Abstand in Einklang mit der Formulierung $\text{M}=\text{N}-\text{X}$ dem Erwartungswert für eine Dreifachbindung. Nur in den zuvor genannten Fällen, in denen das Elektronenangebot für das Metallatom hoch ist und eine der beiden MNX-Gruppen ab-

gewinkelt ist, beobachtet man auch in der linearen Form $M\equiv N-X$ eine Verlängerung der MN-Bindung.

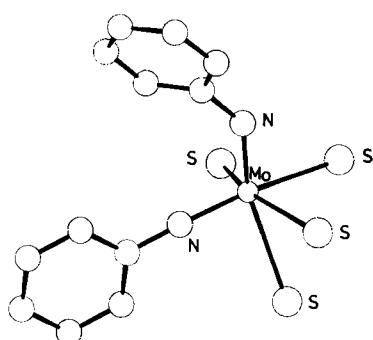


Abb. 10. Ausschnitt aus der Struktur des *cis*-Bis(diethyldithiocarbamato)bis(phenylimido)molybdenum-Komplexes $Mo(NPh)_2(S_2CNEt_2)_2$ mit gewinkelter „Imido“- und linearer „Nitren“-Geometrie. Der Übersichtlichkeit halber sind von den Diethyldithiocarbamato-Liganden nur die S-Arten gezeichnet.

Tabelle 7. Charakteristische Abstände und Winkel in ausgewählten Imido- und Nitrenkomplexen $M-N-X$.

Verbindungen	Abstand [pm] MN	Abstand [pm] N-X	Winkel [°] MNX	Lit.
Cl_3VNCl (fest)	164.2	158.8	175.2	[94]
Cl_3VNCl (gas)	165.1	159.7	170	[122]
$Cl_3VNCl(SbCl_3)_2$	165.5	160.3	179.5	[79]
$Cl_3(bpy)VNCl$	168.8	158.5	175.0	[79]
Cl_3VNI	165	193	163	[95]
$Cl_3PO(Cl_3)MoNC_2Cl_5$	169.2	145	171.8	[26]
$AsPh_3[Cl_3WNCl_3]$	168.4	147	163	[33]
<i>cis</i> - $Mo(NPh)_2(S_2CNEt_2)_2$	{ 175.4 178.9 }	{ 138.6 139.2 }	{ 169.4 139.4 }	[30]
$MoOCl_3(NH)(OPEt_2Ph)_2$	170	92	157	[28]
$OsO_3(N\text{-Adamantyl})$	169.7	144.8	171.4	[121]
$OsO_2[N(C_2H_5)_3]_2$	{ 171.0 171.9 }	{ 143 145 }	{ 178.9 155.1 }	[121]
$RuCl_3(NPEt_2Ph)(PEt_2Ph)_2$	184.1	158.6	174.9	[20]
$[NbCl_4(NPPh_3)_2]$	177.6	163.7	171.1	[21]
$[TaCl_4(NPPh_3)_2]$	180.1	159.3	176.8	[22]

Interessant ist eine Betrachtung der NX-Abstände in den Nitrenkomplexen. Die Abstände sind aufgrund der sp-Hybridisierung des Stickstoffatoms stets wesentlich kürzer als bei sp^3 -Hybridisierung. So beobachtet man z. B. im $Cl_3V\equiv N-Cl$ ^[94] und $Cl_3V\equiv N-I$ ^[95] (siehe Abb. 6) den kürzesten bisher gemessenen NCl- bzw. NI-Abstand (Tabelle 7). Die Werte sind ca. 17 bzw. 22 pm kleiner als in Halogenaminen. Eine etwa gleich große Differenz besteht bei CCl-Bindungen in Halogenalkanen und Halogenalkinen.

Der Substituent X in Nitrenkomplexen kann außer Halogenen, organischen Gruppen und Aminogruppen auch eine Organophosphorgruppe sein. Die resultierenden Phosphaniminatokomplexe weisen ebenfalls eine nahezu lineare Baugruppe $M=N=PR_3$ auf (siehe Abb. 5), in der aufgrund der beobachteten Abstände folgende Mesomerie angenommen werden kann:



Die stets auftretende leichte Winkelung der MNP-Anordnung von ca. 174° erklärt sich durch die p_{π} -d_π-Überlappung in der NP-Bindung, da bei der tetraedrischen Koordination des Phosphors für die π-Bindung nur die weniger günstigen Orbitale d_{x^2} oder $d_{x^2-y^2}$ benutzt werden können^[20].

7. Ausblick

Seit den grundlegenden Untersuchungen von Goubeau^[124], nach denen Mehrfachbindungen zwischen zwei Elementen unter bestimmten Bedingungen auch außerhalb der ersten Achterperiode möglich sind, wurden hierfür zahlreiche experimentelle Beweise erbracht. Übergangsmetalle sind zu Mehrfachbindungen untereinander sowie mit Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff fähig. Das noch junge Gebiet der Metall-Stickstoff-Mehrfachbindungen befindet sich in einer geradezu stürmischen Entwicklung. Außer von den reizvollen Fragen zur Strukturchemie dieser Verbindungen und zu den bemerkenswerten Bindungsverhältnissen gehen wichtige Impulse von Versuchen aus, Modelle zum Verständnis der N_2 -Assimilation zu entwickeln. Auf dem Weg von der Fixierung eines N_2 -Moleküls an ein Molybdänzentrum bis zur Bildung des für die Pflanze verwertbaren Ammoniakstickstoffs ist die Entstehung der Nitridomolybdängruppe ein wesentlicher Teilschritt. Vieles bleibt noch zu tun, um den komplizierten Ablauf solcher Reaktionsfolgen aufzuklären und im Laboratorium durch Modellversuche zu simulieren.

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen. Unseren Mitarbeitern danken wir für ihre wertvolle Mitarbeit, die stets durch großes Engagement gekennzeichnet war.

Eingegangen am 1. Dezember 1980 [A 365]

- [1] B. Knopp, K.-P. Lörcher, J. Strähle, Z. Naturforsch. B 32, 1361 (1977).
- [2] W. Liese, K. Dehnicke, R. D. Rogers, R. Shakir, J. L. Atwood, J. Chem. Soc. Dalton Trans., im Druck.
- [3] F. L. Phillips, A. C. Skapski, Acta Crystallogr. B 31, 2667 (1975).
- [4] S. R. Fletcher, W. P. Griffith, D. Pawson, F. L. Phillips, A. C. Skapski, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 9, 1117 (1973).
- [5] W. Liese, K. Dehnicke, I. Walker, J. Strähle, Z. Naturforsch. B 34, 693 (1979).
- [6] W. O. Davies, N. P. Johnson, P. Johnson, A. J. Graham, Chem. Commun. 1969, 36.
- [7] J. Strähle, Z. Anorg. Allg. Chem. 375, 238 (1970); 380, 96 (1971).
- [8] J. Strähle, U. Weiler, K. Dehnicke, Z. Naturforsch. B 33, 1347 (1978).
- [9] W. Musterle, J. Strähle, W. Liebelt, K. Dehnicke, Z. Naturforsch. B 34, 942 (1979).
- [10] W. Liese, K. Dehnicke, I. Walker, J. Strähle, Z. Naturforsch. B 35, 776 (1980).
- [11] G. Münnighoff, E. Hellner, M. El Essawi, K. Dehnicke, Z. Kristallogr. 147, 231 (1978).
- [12] A. J. Edwards, J. Chem. Soc. 1964, 3714.
- [13] M. W. Bishop, J. Chait, J. R. Dilworth, M. B. Hursthouse, M. Motavalli, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 780.
- [14] K.-P. Frank, J. Strähle, J. Weidlein, Z. Naturforsch. B 35, 300 (1980).
- [15] J. Dunitz, L. E. Orgel, J. Chem. Soc. 1953, 2594.
- [16] F. Weller, W. Liebelt, K. Dehnicke, Angew. Chem. 92, 211 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 220 (1980).
- [17] W. R. Scheidt, D. A. Summerville, I. A. Cohen, J. Am. Chem. Soc. 98, 6623 (1976).
- [18] B. F. G. Johnson, J. A. McCleverty, Prog. Inorg. Chem. 7, 277 (1966); N. G. Conally, Inorg. Chim. Acta, Rev. 6, 48 (1972); J. A. Enemark, R. D. Feltham, Coord. Chem. Rev. 13, 339 (1974); J. Eisenberg, C. D. Meyer, Acc. Chem. Res. 8, 26 (1975); K. G. Coulton, Coord. Chem. Rev. 14, 317 (1975); E. I. Stiefel, Prog. Inorg. Chem. 22, 1 (1977).
- [19] T. J. Greenough, B. W. S. Kolthammer, P. Legzdins, J. Trotter, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 1036.
- [20] F. L. Phillips, A. C. Skapski, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976, 1448.
- [21] H. Bezler, J. Strähle, Z. Naturforsch. B 34, 1199 (1979).
- [22] H. Bezler, Dissertation, Universität Tübingen 1980.
- [23] W. A. Nugent, B. L. Haymore, Coord. Chem. Rev. 31, 123 (1980).
- [24] G. Beindorf, J. Strähle, W. Liebelt, F. Weller, Z. Naturforsch. B 35, 153 (1980).
- [25] N. Wiberg, H.-W. Häring, U. Schubert, Z. Naturforsch. B 35, 599 (1980).

- [26] K. Dehnische, U. Weiher, D. Fenske, Z. Anorg. Allg. Chem. 456, 71 (1979).
- [27] M. W. Bishop, J. Chatt, J. R. Dilworth, M. B. Hursthouse, S. A. Jayaweera, A. Quick, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979, 914.
- [28] J. Chatt, R. Choukroun, J. R. Dilworth, J. Hyde, P. Vella, J. Zubieto, Transition Met. Chem. 4, 59 (1979).
- [29] A. V. Butcher, J. Chatt, J. R. Dilworth, G. J. Leigh, M. B. Hursthouse, S. A. Jayaweera, A. Quick, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979, 1979.
- [30] J. Chatt, B. A. L. Crichton, J. R. Dilworth, P. Dahlstrom, G. Gutkeska, J. A. Zubieto, Transition Met. Chem. 4, 271 (1979).
- [31] C. S. Day, V. W. Day, T. A. George, I. Tavanaiepour, Inorg. Chim. Acta 45, L54 (1980).
- [32] M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, Inorg. Chem. 17, 1329 (1978).
- [33] U. Weiher, K. Dehnische, D. Fenske, Z. Anorg. Allg. Chem. 457, 105 (1979).
- [34] H. M. Colquhoun, T. J. King, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980, 879.
- [35] G. L. Hillhouse, B. L. Haymore, W. A. Herrmann, Inorg. Chem. 18, 2423 (1979).
- [36] U. Weiher, K. Dehnische, D. Fenske, Z. Anorg. Allg. Chem. 457, 115 (1979).
- [37] K. D. Schramm, J. A. Ibers, Inorg. Chem. 19, 1231 (1980).
- [38] M. Ciechanowicz, W. P. Griffith, D. Pawson, A. C. Skapski, Chem. Commun. 1971, 876.
- [39] W. P. Griffith, Coord. Chem. Rev. 8, 369 (1972).
- [40] K. Dehnische, J. Strähle, Z. Anorg. Allg. Chem. 339, 171 (1965).
- [41] J. Strähle, Z. Anorg. Allg. Chem. 405, 139 (1974).
- [42] K. Dehnische, W. Liese, P. Köhler, Z. Naturforsch. B 32, 1487 (1977).
- [43] H. Staudinger, J. Mayer, Helv. Chim. Acta 2, 635 (1919).
- [44] J. Strähle, K. Dehnische, Z. Anorg. Allg. Chem. 338, 287 (1965).
- [45] K. Dehnische, W. Liebelt, Z. Anorg. Allg. Chem. 453, 9 (1979).
- [46] U. Küntzel, Dissertation, Universität Tübingen 1980.
- [47] T. Curtius, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27, 778 (1894).
- [48] W. Liebelt, K. Dehnische, Z. Naturforsch. B 34, 7 (1979).
- [49] K. Dehnische, N. Krüger, Z. Naturforsch. B 33, 1242 (1978).
- [50] J. Chatt, J. R. Dilworth, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 517.
- [51] E. Schweda, J. Strähle, Z. Naturforsch. B 35, 1146 (1980).
- [52] E. Schweda, Dissertation, Universität Tübingen 1980.
- [53] D. A. Summerville, I. A. Cohen, J. Am. Chem. Soc. 98, 1747 (1976).
- [54] J. Chatt, J. R. Dilworth, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 983.
- [55] R. D. Bereman, Inorg. Chem. 11, 1149 (1972).
- [56] J. Fritzsche, H. Struve, J. Prakt. Chem. 41, 97 (1847).
- [57] A. F. Clifford, R. R. Oesen, Inorg. Synth. 6, 167 (1960).
- [58] W. Liese, K. Dehnische, Z. Naturforsch. B 33, 1061 (1978).
- [59] K. Dehnische, U. Weiher, J. Strähle, Z. Naturforsch. B 32, 1484 (1977).
- [60] N. I. Kolbin, I. N. Semenov, Y. M. Shutov, Russ. J. Inorg. Chem. 8, 1270 (1963).
- [61] M. J. Cleare, W. P. Griffith, J. Chem. Soc. A 1970, 1117.
- [62] J. W. Buchler, K. L. Lay, Chemiedozententagung, Erlangen 1980.
- [63] J. Chatt, G. A. Rowe, J. Chem. Soc. 1962, 4019.
- [64] J. Chatt, J. D. Garforth, N. P. Johnson, G. A. Rowe, J. Chem. Soc. 1964, 1012.
- [65] J. Chatt, C. D. Falk, G. J. Leigh, R. J. Poske, J. Chem. Soc. A 1969, 2288.
- [66] J. Strähle, H. Bärnighausen, Angew. Chem. 78, 450 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 417 (1966).
- [67] N. P. Johnson, M. E. L. Pickford, Inorg. Nucl. Chem. 39, 819 (1977).
- [68] K. Dehnische, W. Kolitsch, Z. Naturforsch. B 32, 1485 (1977).
- [69] W. Liese, K. Dehnische, R. D. Rogers, R. Shakir, J. L. Atwood, J. Chem. Soc. Dalton Trans., im Druck.
- [70] K. Dehnische, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [71] K. Dehnische, N. Krüger, R. Kujanek, F. Weller, Z. Kristallogr. 153, 181 (1980).
- [72] P. Ruschke, K. Dehnische, Z. Naturforsch. B 35, 1589 (1980).
- [73] W. Kolitsch, K. Dehnische, Z. Naturforsch. B 25, 1080 (1970).
- [74] G. Beindorf, J. Strähle, W. Liebelt, K. Dehnische, Z. Naturforsch. B 35, 522 (1980).
- [75] F. Weller, U. Müller, U. Weiher, K. Dehnische, Z. Anorg. Allg. Chem. 460, 191 (1980).
- [76] K. Dehnische, U. Weiher, Z. Anorg. Allg. Chem. 469, 45 (1980).
- [77] K. Dehnische, H. Prinz, W. Kafitz, R. Kujanek, Liebigs Ann. Chem. 1981, 20.
- [78] J. Chatt, B. J. Heaton, J. Chem. Soc. A 1971, 705.
- [79] K. P. Lörcher, J. Strähle, I. Walker, Z. Anorg. Allg. Chem. 452, 123 (1979).
- [80] M. W. Bishop, J. Chatt, J. R. Dilworth, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979, 1.
- [81] W. P. Griffith, D. Pawson, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 418.
- [82] D. Pawson, W. P. Griffith, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 10, 253 (1974).
- [83] R. Dübggen, U. Müller, F. Weller, K. Dehnische, Z. Anorg. Allg. Chem. 471, 89 (1980).
- [84] U. Müller, R. Dübggen, K. Dehnische, Z. Anorg. Allg. Chem. 473, 115 (1981).
- [85] R. Choukroun, D. Gervais, J. R. Dilworth, Transition Met. Chem. 4, 249 (1979).
- [86] A. F. Clifford, C. S. Kobayashi, Inorg. Synth. 6, 204 (1960).
- [87] A. Werner, K. Dinklage, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34, 2698 (1901).
- [88] A. Werner, K. Dinklage, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39, 499 (1906).
- [89] M. A. A. F. de C. T. Carrondo, R. Shakir, A. C. Skapski, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978, 844.
- [90] D. Fenske, W. Liebelt, K. Dehnische, Z. Anorg. Allg. Chem. 467, 83 (1980).
- [91] K. Dehnische, J. Schmitte, D. Fenske, Z. Naturforsch. B 35, 1070 (1980).
- [92] J. Strähle, Dissertation, Universität Stuttgart 1965.
- [93] R. Mattes, M. Mourne, I. Pernoll, Z. Naturforsch. B 30, 210 (1975).
- [94] J. Strähle, H. Bärnighausen, Z. Anorg. Allg. Chem. 357, 325 (1968).
- [95] G. Beindorf, J. Strähle, W. Liebelt, F. Weller, Z. Naturforsch. B 35, 153 (1980).
- [96] E. O. Fischer, N. Q. Dao, W. R. Wagner, Angew. Chem. 90, 51 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 50 (1978).
- [97] W. P. Griffith, J. Chem. Soc. 1965, 3694.
- [98] B. Krebs, A. Müller, J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 463 (1968).
- [99] A. Müller, B. Krebs, W. Höltje, Spectrochim. Acta A 23, 2753 (1967).
- [100] W. P. Griffith, D. Pawson, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 1315.
- [101] N. Krüger, K. Dehnische, Z. Naturforsch. B 34, 1343 (1979).
- [102] O. R. Chambers, M. E. Harman, D. S. Rycroft, D. W. A. Sharp, J. M. Winfield, J. Chem. Res. (M) 1977, 1846.
- [103] L. F. Dahl, P. D. Frisch, G. R. Guest, J. Less-Common Met. 36, 255 (1974).
- [104] A. O. Chong, K. Oshima, K. B. Sharpless, J. Am. Chem. Soc. 99, 3420 (1977).
- [105] J. C. J. Bart, V. Ragaini, Acta Crystallogr. B 36, 1351 (1980).
- [106] D. Bright, J. A. Ibers, Inorg. Chem. 8, 709 (1969).
- [107] A. A. Grinberg, Acta Physicochim. URSS 3, 573 (1935).
- [108] J. Chatt, L. A. Duncanson, L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. 1955, 4456.
- [109] L. F. Orgel, J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 137 (1956).
- [110] R. J. Doedens, J. A. Ibers, Inorg. Chem. 6, 204 (1967).
- [111] P. W. R. Corfield, R. J. Doedens, J. A. Ibers, Inorg. Chem. 6, 197 (1967).
- [112] U. Müller, Acta Crystallogr. B 36, 1075 (1980).
- [113] S. R. Fletcher, A. C. Skapski, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 1079.
- [114] F. L. Phillips, A. C. Skapski, M. J. Withers, Transition Met. Chem. 1, 28 (1975/1976).
- [115] Y. Yeannin, J.-P. Launay, J. Livage, A. Nel, Inorg. Chem. 17, 377 (1978).
- [116] J. R. Dilworth, persönliche Mitteilung.
- [117] M. Ciechanowicz, A. C. Skapski, J. Chem. Soc. A 1971, 1972.
- [118] L. Pauling: Die Natur der chemischen Bindung. Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- [119] R. J. Gee, H. M. Powell, J. Chem. Soc. A 1971, 1795.
- [120] K. W. Given, L. H. Pignolet, Inorg. Chem. 16, 2982 (1977).
- [121] W. A. Nugent, R. L. Harlow, R. J. McKinney, J. Am. Chem. Soc. 101, 7265 (1979).
- [122] H. Oberhammer, J. Strähle, Z. Naturforsch. A 30, 296 (1975).
- [123] H. G. von Schnerring, persönliche Mitteilung.
- [124] J. Goubeau, Angew. Chem. 69, 77 (1957); 78, 565 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 567 (1966).